

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/47802 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 71/02**, 53/32, 71/04, 69/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/12499**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Oktober 2001 (29.10.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 61 959.2 13. Dezember 2000 (13.12.2000) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION [DE/DE]**; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HENNIGE, Volker [DE/DE]**; In der Miere 63, 46282 Dorsten (DE). **HYING, Christian [DE/DE]**; Münsterstrasse 32, 46414 Rhede (DE). **HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]**; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION**; Intellectual Property Management, Patente - Marken, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **CATION-CONDUCTING OR PROTON-CONDUCTING CERAMIC MEMBRANE INFILTRATED WITH AN IONIC LIQUID, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME**

(54) Bezeichnung: **KATIONEN-/PROTONENLEITENDE, MIT EINER IONISCHEN FLÜSSIGKEIT INFILTRIERTER KERAMISCHE MEMBRAN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DIE VERWENDUNG DER MEMBRAN**

(57) Abstract: The invention relates to a cation-conducting or proton-conducting ceramic membrane, a method for the production thereof and the use of the same. The inventive membrane represents a novel category of solid proton-conducting membranes, and is based on a porous and flexible ceramic membrane described in patent application PCT/EP98/05939. Said membrane is modified in such a way that it exhibits ion-conducting properties, and is then treated with an ionic liquid. Due to the use of the ionic liquid, the inventive membrane has a very good proton or cation conductivity even at temperatures above 100 °C. The proton-conducting or cation-conducting ceramic membrane thus remains flexible and can be used without a problem as a membrane in a fuel cell.

(57) Zusammenfassung: Die erfindungsgemäße Membran stellt eine neue Klasse von festen protonenleitenden Membranen dar. Basis ist eine in der PCT/EP98/05939 beschriebene poröse und flexible Keramik-Membran. Diese wird so modifiziert, dass sie ionenleitende Eigenschaften aufweist. Anschließend wird diese Membran mit einer ionischen Flüssigkeit behandelt. Durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit weist die erfindungsgemäße Membran auch bei Temperaturen oberhalb von 100 °C ein sehr gute Protonen-/Kationenleitfähigkeit auf. Die protonen-/kationenleitende Keramik-Membran bleibt dabei flexibel und kann problemlos als Membran in einer Brennstoffzelle verwendet werden.

**WO 02/47802 A1**

**Kationen-/protonenleitende, mit einer ionischen Flüssigkeit infiltrierte keramische Membran, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Membran**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine kationen- bzw. protonenleitende Membran, ein  
5 Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere in einer Brennstoffzelle.

Zur Zeit werden im Bereich der Brennstoffzellen für das Einsatzgebiet „automotive“, d.h. für  
Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle von unter 200 °C, ausschließlich Polymere oder  
10 gefüllte Polymere („composites“) eingesetzt. Die am häufigsten verwendeten Membranen sind  
solche aus polymeren Materialien wie Nafion® (DuPont, fluoriertes Grundgerüst mit einer  
Sulfonsäurefunktionalität) bzw. verwandte Systeme. Ein weiteres Beispiel für ein rein  
organisches, protonenleitendes Polymer sind die u.a. von Hoechst in EP 0 574 791 B1  
beschriebenen sulfonierten Polyetherketone. Alle diese Polymere haben den Nachteil, dass die  
15 Protonenleitfähigkeit mit abnehmender Luftfeuchtigkeit stark abnimmt (Wasser wirkt als H<sup>+</sup>-  
carrier). Deshalb müssen diese Membranen vor dem Einsatz in der Brennstoffzelle in Wasser  
gequellt werden. Bei erhöhter Temperatur, wie es in der Reformat- oder Direktmethanol-  
Brennstoffzelle (DMFC) unvermeidlich ist, sind diese Systeme nicht mehr oder nur noch  
eingeschränkt einsetzbar, da es leicht zu einem Austrocknen der Membran kommen kann, mit  
20 den genannten Folgen für die Protonenleitfähigkeit.

Ein weiteres Problem der Polymermembranen für die Verwendung in einer DMFC stellt die  
große Permeabilität für Methanol dar. Aufgrund des Durchtritts (cross-over) von Methanol  
durch die Membran auf die Kathodenseite kommt es häufig zu starken Leistungseinbußen bei  
25 der Brennstoffzelle.

Aus allen diesen Gründen ist die Verwendung von organischen Polymermembranen für die  
Reformat- oder DMFC nicht optimal und für einen verbreiteten Einsatz von Brennstoffzellen  
müssen neue Lösungen gefunden werden.

30

Zwar sind aus der Literatur auch anorganische Protonenleiter bekannt (s. z.B. in „Proton  
Conductors“, P. Colomban, Cambridge University Press, 1992), diese zeigen aber meist zu

geringe Leitfähigkeiten (wie z.B. die Zirkoniumphosphate oder -phosphonate, die Heteropolysäuren sowie die glasartigen Systeme bzw. Xerogele) oder die Leitfähigkeit erreicht erst bei hohen Temperaturen, typischerweise bei Temperaturen von über 500 °C technisch nutzbare Werte, wie z.B. bei den Defektperowskiten. Eine weitere Klasse der rein anorganischen Protonenleiter schließlich, die  $\text{MH}\text{SO}_4$ -Familie, mit  $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ , sind zwar gute Protonenleiter, gleichzeitig aber auch leicht in Wasser löslich, so dass sie für Brennstoffzellenanwendungen nicht in Frage kommen, da kathodenseitig als Produkt Wasser entsteht und die Membran damit im Laufe der Zeit zerstört würde.

10 Sämtliche Systeme, die auch bereits bei niedrigen Temperaturen von unter 200 °C technisch interessante Leitfähigkeiten zeigen, hängen, wie die Systeme auf Basis von Polymeren, in ihrer Leitfähigkeit aber stark vom Wasserpartialdruck ab und sind deshalb bei über 100 °C nur bedingt einsetzbar.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine kationen-/protonenleitende Membran bereitzustellen, die eine gute Leitfähigkeit für Protonen bzw. Kationen zeigt und eine geringe Permeabilität für Methanol sowie für die weiteren Reaktionsgase (wie z.B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) aufweist.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass keramische ionenleitende Membranen, die eine ionische Flüssigkeit aufweisen, auch bei Temperaturen oberhalb von 100 °C gute Protonen- bzw. Kationenleitfähigkeiten aufweisen. Solche Membranen weisen außerdem eine geringe Permeabilität gegenüber Methanol auf und sind auch bei hohen Drücken noch gasdicht.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine kationen-/protonenleitende Membran, die einen Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers aufweist, wobei die Membran in den Hohlräumen eine ionische Flüssigkeit aufweist.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer  
30 Membran, wobei ein Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, dadurch gekennzeichnet, dass eine Membran mit einer ionischen Flüssigkeit vollständig oder teilweise infiltriert wird.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Membran gemäß Anspruch 1 als Elektrolytmembran in einer Brennstoffzelle, als Katalysator für sauer oder basisch katalysierte Reaktionen, als Membran in der Elektrodialyse, der Membranelektrolyse oder der Elektrolyse.

5

Aus WO 00/20115 und WO 00/16902 sind ionische Flüssigkeiten (IL) im Bereich der Katalyse seit einigen Jahren bekannt. Ionische Flüssigkeiten sind Salzschnmelzen, die vorzugsweise erst bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur erstarren. Einen allgemeinen Überblick zu diesem Thema findet man z.B. bei Welton (Chem. Rev. 1999, 99, 10 2071). Im wesentlichen handelt es sich dabei um Imidazolium- oder Pyridiniumsalze.

Außerdem wird in der Literatur berichtet über die Kombination von protonenleitenden Polymermembranen (Nafion<sup>®</sup>) mit ionischen Flüssigkeiten (Doyle et al., Journal of The Electrochemical Society 147 (2000), 34 – 37). Diese Polymermembran ist ein Einstoffsystem 15 und weist keinen Verbundwerkstoff auf.

Die erfindungsgemäßen protonen-/kationenleitenden Membranen haben den Vorteil, dass sie bei wesentlich höheren Temperaturen als herkömmliche protonenleitende Membranen eingesetzt werden können. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass die ionische 20 Flüssigkeit (IL) die Rolle des Wassers als  $H^+$ -Überträger ( $H^+$ -Carrier) übernimmt, d.h. die „nackten“ Protonen solvatisiert. Da die ionischen Flüssigkeiten einen wesentlich höheren Siedepunkt als Wasser aufweisen können, sind die erfindungsgemäßen, ionischen Flüssigkeiten aufweisenden protonen-/kationenleitenden Membranen besonders geeignet, als Membranen in Brennstoffzellen nach dem Reformat- oder DMFC-Prinzip eingesetzt zu werden. Durch 25 Einsatz der erfindungsgemäßen Membranen sind Brennstoffzellen zugänglich, die sich durch hohe Leistungsdichten bei hohen Temperaturen in wasserfreier Atmosphäre auszeichnen.

In WO99/62620 wurde erstmals die Herstellung eines ionenleitenden, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes auf Basis einer Keramik und dessen Verwendung beschrieben. Das in 30 WO99/62620 als vorzugsweise einzusetzender Träger beschriebene Stahlgewebe ist für die Anwendung des Verbundwerkstoffes als Membran in Brennstoffzellen allerdings absolut ungeeignet, da beim Betrieb der Brennstoffzelle sehr leicht Kurzschlüsse zwischen den

Elektroden entstehen. Für einen Einsatz in einer Brennstoffzelle müßte dieser Verbundwerkstoff außer für die gewünschten Protonen bzw. Kationen außerdem möglichst stoffundurchlässig, im Extremfall absolut stoffundurchlässig sein.

- 5 Die erfindungsgemäßen protonen- bzw. kationenleitenden Membranen können keramische oder glasartige Membranen sein und werden im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne auf diese Ausführungsarten beschränkt zu sein.

Die erfindungsgemäße protonen- bzw. kationenleitende Membran zeichnet sich dadurch aus,  
10 dass sich auf dem Träger und im Inneren des Trägers des Verbundwerkstoffes zumindest eine anorganische Komponente befindet, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist.

- 15 Als ionenleitende Eigenschaften aufweisende Verbundwerkstoffe können solche eingesetzt werden, wie sie aus WO 99/62620 bekannt sind. Unter dem Inneren eines Trägers werden in der vorliegenden Erfindung Hohlräume oder Poren in einem Träger verstanden.

Der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger kann Zwischenräume mit einer Größe von  
20 0,5 nm bis 500 µm aufweisen. Die Zwischenräume können Poren, Maschen, Löcher oder andere Hohlräume sein. Der Träger kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Gläsern, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine  
25 chemische, thermische oder eine mechanische Behandlungsmethode oder eine Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weist der Verbundwerkstoff einen Träger, der zumindest ein Glas, eine Keramik, eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist, auf. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff zumindest einen Träger, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch  
30 gebundene Fasern, oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist, auf. Stoffdurchlässige Träger können auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger aus einem Vlies oder Gewebe von Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Keramiken, Gläsern, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z.B. Asbest, Glasfasern, Steinwollfasern, Polyamidfasern, Kokosfasern, beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die verwobene Fasern aus Glas aufweisen. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Glas aufweist, wobei die Gewebe vorzugsweise aus 11-Tex-Garnen mit 5 – 50 Kett- bzw. Schussfäden und bevorzugt 20 – 28 Kett- und 28 – 36 Schussfäden bestehen. Ganz bevorzugt werden 5,5-Tex Garne mit 10 – 50 Kett- bzw. Schussfäden und bevorzugt 20 – 28 Kett- und 28 – 36 Schussfäden verwendet.

Erfindungsgemäß kann der Träger aber auch zumindest ein körniges, gesintertes Glas oder Glasvlies mit einer Porenweite von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 3 bis 60  $\mu\text{m}$ , aufweisen.

Der Verbundwerkstoff weist vorzugsweise zumindest einen Träger aus einem Glas auf, das zumindest eine Verbindung aus der Reihe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  aufweist. Alternativ kann der Träger auch aus zumindest einer Keramik aus der Reihe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ , BN bestehen.

Die in der erfindungsgemäßen Membran vorhandene anorganische Komponente, aus der der Verbundwerkstoff aufgebaut ist, kann zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 5. Hauptgruppe oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe enthalten, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al

oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf. Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung  
5 zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphide, Silicide, Spinelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate,  
10 Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5, amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolysierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Methylsiliciumsesequioxid-Gläser, oder Gläser im System W-Si-Zr-P-Ti-O aufweisen.

15

Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10 000 nm vor.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen  
20 zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn der Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Komponenten aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1:1 bis 1:10 000, vorzugsweise von 1:1 bis 1:100 betragen. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01:1 bis 1:0,01  
25 betragen.

Die erfindungsgemäße Membran zeichnet sich dadurch aus, dass sie ionenleitende Eigenschaften besitzt und insbesondere bei einer Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ionenleitend ist.

30 Der Verbundwerkstoff weist zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material auf, das ionenleitende Eigenschaften aufweist. Dieses ionenleitende Material kann als Beimischung im Verbundwerkstoff enthalten sein.

Es kann aber ebenso vorteilhaft sein, wenn die inneren und/oder äußeren Oberflächen der im Verbundwerkstoff vorhandenen Partikel mit einer Schicht aus einem anorganischen und/oder organischen Material überzogen sind. Solche Schichten weisen eine Dicke von 0,0001 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise eine Dicke von 0,001 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , auf. Es ist auch möglich, dass der  
5 Verbundwerkstoff vollständig oder teilweise aus den genannten Materialien besteht.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen ionenleitenden Verbundwerkstoffes ist zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende Eigenschaften aufweist, in den Zwischenkornvolumina des Verbundwerkstoffes  
10 vorhanden. Dieses Material füllt das Zwischenkornvolumen teilweise, vorzugsweise nahezu vollständig aus. Im besonderen füllt zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende Eigenschaften aufweist, die Zwischenräume des Verbundwerkstoffes aus.

Es kann vorteilhaft sein, wenn das ionenleitende Eigenschaften aufweisende Material Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Carbonsäuren oder deren Salze einzeln oder als Gemisch  
15 enthält. Bevorzugt sind die Sulfon- oder Phosphonsäuren, Silylsulfonsäuren oder Silylphosphonsäuren. Diese ionischen Gruppen können chemisch und/oder physikalisch an anorganische Partikel, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ , gebundene organische Verbindungen  
20 sein. Vorzugsweise werden die ionischen Gruppen über Aryl- und/oder Alkylketten mit der inneren und/oder äußeren Oberfläche der im Verbundwerkstoff vorhandenen Partikel verbunden. In einer speziellen Ausführungsform wird die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe tragende Trihydroxysilylsulfonsäure über die hydrolysierte Vorform von  $\text{SiO}_2$  in das anorganische Netzwerk eingebunden.

25

Das ionenleitende Material des Verbundwerkstoffes kann auch ein organisches ionenleitendes Material, wie z.B. ein Polymer sein. Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesem Polymer um ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen, ein sulfoniertes Polyvinylidenfluorid, ein aminolysiertes Polytetrafluorethylen, ein aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, ein sulfoniertes  
30 Polysulfon, ein aminolysiertes Polysulfon, ein sulfoniertes Polyetherimid, ein aminolysiertes Polyetherimid, ein sulfoniertes Polyether- oder Polyetheretherketon, ein aminolysiertes Polyether- oder Polyetheretherketon oder ein Gemisch aus diesen Polymeren.



Als anorganische ionenleitende Materialien kann im Verbundwerkstoff zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Sauerstoffsäuren, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Hydroxysilylsäuren, Sulfoarylphosphonate, Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate, Zeolithe und Aluminate und deren Salze oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Elemente Al, Si, P, Sn, Sb, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, V, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder eines Gemisches dieser Elemente enthalten.

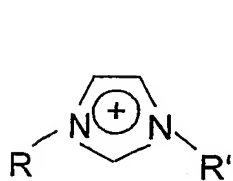
Als anorganische ionenleitende Materialien kann aber auch zumindest eine teilhydrolysierte Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Phosphite, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate und Aluminate oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, V, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder ein Gemisch dieser Elemente vorhanden sein. Vorzugsweise ist als anorganisches ionenleitendes Material zumindest eine amorphe und/oder kristalline Verbindung zumindest eines der Elemente Zr, Si, Ti, Al, Y oder Vanadium oder teilweise nicht hydrolysierbare Gruppen tragende Siliziumverbindungen, oder Gemische dieser Elemente oder Verbindungen, im Verbundwerkstoff vorhanden. Die anorganischen ionenleitenden Materialien können auch eine Verbindung aus der Gruppe der Zirkonium-, Cer- oder Titanphosphate, -phosphonate oder sulfoarylphosphonate und deren Salze oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  sein.

Die erfindungsgemäße Membran kann flexibel sein. Vorzugsweise ist der ionenleitende Verbundwerkstoff bzw. die Membran bis zu einem minimalen Radius von 25 mm, bevorzugt 10 mm, besonders bevorzugt 5 mm, biegsam. Sollen die erfindungsgemäßen Membranen als Elektrolytmembranen in Brennstoffzellen eingesetzt werden, sollten diese einen möglichst geringen Gesamtwiderstand aufweisen. Um dies zu erreichen, weisen die erfindungsgemäßen, protonen- bzw. kationenleitenden, keramischen Membranen einen Verbundwerkstoff mit großer Porosität auf, der mit zumindest einer ionischen Flüssigkeit infiltriert werden kann. Der Gesamtwiderstand der Membran ist neben der Porosität auch von der Dicke der Membran abhängig. Vorzugsweise weist eine erfindungsgemäße Membran deshalb einen

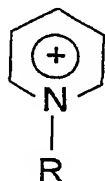
Verbundwerkstoff mit einer Dicke von kleiner 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner 100  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt kleiner 5 bzw. 20  $\mu\text{m}$  auf.

Die erfindungsgemäße, kationen- bzw. protonenleitende Membran weist zumindest eine ionische Flüssigkeit auf. Solche ionischen Flüssigkeiten sind bereits beschrieben worden. Einen Überblick über ionische Flüssigkeiten geben z.B. Welton (Chem. Rev. 1999, 99, 2071) und Wasserscheid et al. (Angew. Chem. 2000, 112, 3026-3945). Allgemein werden unter ionischen Flüssigkeiten Salze verstanden, die bei üblichen Gebrauchstemperaturen als Flüssigkeit vorliegen.

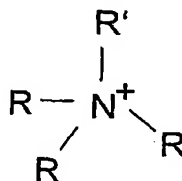
Die in den erfindungsgemäßen Membranen eingesetzten ionischen Flüssigkeiten enthalten vorzugsweise zumindest ein Salz, aufweisend als Kation ein Imidazolium-, ein Pyridinium-, ein Ammonium- oder Phosphonium-Ion mit den nachfolgenden Strukturen:



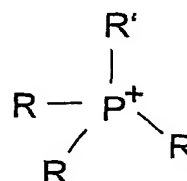
Imidazolium-Ion



Pyridinium-Ion



Ammonium-Ion



Phosphonium-Ion

wobei R und R' gleiche oder unterschiedliche Alkyl-, Olefin- oder Aryl-Gruppen sein können mit der Maßgabe, das R und R' unterschiedliche Bedeutungen besitzen

und ein Anion aus der Gruppe der  $\text{BF}_4^-$ -Ionen, Alkyl-Borat-Ionen,  $\text{BEt}_3\text{Hex}$ -Ionen mit Et = Ethyl-Gruppe und Hex = Hexyl-Gruppe, Halogeno-Phosphat-Ionen,  $\text{PF}_6^-$ -Ionen, Nitrat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Hydrogensulfat-Ionen, Chloroaluminat-Ionen aufweist.

Es gibt weitere Möglichkeiten von Anion-Kation-Kombinationen, die als ionische Flüssigkeiten geeignet sein können. Insbesondere können durch Kombination von Anionen und Kationen Salze mit bestimmten Eigenschaften, wie z.B. Schmelzpunkt und thermische Stabilität, hergestellt werden. In bevorzugten Varianten der Erfindung stellt die ionische Flüssigkeit selbst eine Brönstedsäure bzw. deren Salz dar und dient somit als Protonen-

/Kationenquelle bzw. enthält eine Brönstedsäure bzw. deren Salze, die als Protonen/Kationenquelle dienen.

Die erfindungsgemäßen Membranen weisen vorzugsweise von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders  
5 bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% an ionischen Flüssigkeiten auf.

Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen keramischen Membrane als ionische Flüssigkeit die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Salze auf. In dieser Tabelle sind außerdem die Schmelzpunkte der Salze angegeben. Die Herstellung der Salze  
10 kann gemäß Welton (Chem. Rev. 1999, 99, 2071) und Wasserscheid et al. (Angew. Chem. 2000, 112, 3026-3945), bzw. der in diesen Referaten zitierten Literatur entnommen werden.

Salz bzw. ionische Flüssigkeit	Schmelzpunkt /°C
[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	- 9
[BMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16
[Ph <sub>3</sub> Poc]Ots	70 – 71
[Bu <sub>3</sub> NMe]Ots	62
[BMIM]Cl	65 – 69
[EMIM]Cl	87
[MMIM]Cl	125
[EMIM]NO <sub>2</sub>	87
[EMIM]NO <sub>3</sub>	55
[EMIM]AlCl <sub>4</sub>	38
[EMIM]BF <sub>4</sub>	7
[EMIM]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	- 14
[EMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	- 3

Wobei die Abkürzungen EMIM = 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Ion, BMIM = 1-n-Butyl-3-methylimidazolium-Ion, MMIM = 1-Methyl-3-methylimidazolium-Ion, Ts = H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>  
15 (Tosyl), Oc = Octyl, Et = Ethyl, Me = Methyl, Bu = n-Butyl, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> = Triflat-Anion und Ph = Phenyl verwendet werden.

Es ist leicht zu erkennen, dass durch Verwendung von Alkyl-Gruppen mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen als Rest R bzw. R' in den Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- oder Phosphonium-Ion der Schmelzpunkt der Salze bei Verwendung gleicher Anionen erniedrigt werden kann.

5

Je nach Schmelzpunkt der Salze bzw. der ionischen Flüssigkeiten weist die erfindungsgemäße Protonen bzw. Kationen leitende Membran die ionischen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur als Flüssigkeit oder erstarrte Flüssigkeit also Feststoff auf. Der Einsatz einer erfindungsgemäßen Membran, in der die ionische Flüssigkeit bei Raumtemperatur als  
10 Feststoff vorliegt, in einer Brennstoffzelle ist dann möglich, wenn während des Betriebes der Brennstoffzelle die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle höher als der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit ist. Der Einsatz einer erfindungsgemäßen Membran in einer Brennstoffzelle ist allerdings nur dann möglich, wenn die ionische Flüssigkeit hydrolysestabil ist. Weniger geeignet sind deshalb Membranen, die ionische Flüssigkeiten aufweisen, die als  
15 Anion ein Chloroaluminat-Ion aufweisen, da diese ionischen Flüssigkeiten sehr hydrolyselabil sind.

Die ionischen Flüssigkeiten können weiterhin eine Verbindung enthalten, die als Protonen-/oder Kationenquelle dienen. Diese Verbindungen können entweder in der ionischen  
20 Flüssigkeit gelöst oder suspendiert vorliegen. Als Protonen-/oder Kationenquelle können Säuren oder deren Salze, sowie eine Verbindung aus der Gruppe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{TiO}_2$ , der Zirkonium- oder Titanphosphate, -phosphonate oder -sulfoarylphosphonate, der Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate, Zeolithe und Aluminate und deren Säuren, der Carbonsäuren, der  
25 Mineralsäuren, der Sulfonsäuren, der Hydroxysilylsäuren, der Phosphonsäuren, der Isopolysäuren, der Heteropolysäuren, der Polyorganylsiloxane oder der Trialkoxysilane oder deren Salze eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer ionenleitenden Membran wird im  
30 folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Herstellung beschränkt sein soll.

Die erfindungsgemäßen, protonen- bzw. kationenleitenden, keramischen Membranen, die zumindest eine ionische Flüssigkeit aufweisen, können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Zum einen können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen Verbundwerkstoffe, die ionenleitende Eigenschaften aufweisen, eingesetzt werden und mit  
5 einer ionischen Flüssigkeit, die zusätzlich ein ionenleitendes Material enthalten kann, behandelt werden. Zum anderen können stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe, die keine ionenleitenden Eigenschaften aufweisen, mit einer Kombination aus zumindest einer ionischen Flüssigkeit und einem Material, welches ionenleitende Eigenschaften aufweist, behandelt, d.h. infiltriert werden. Mittels beider Ausführungsarten des erfindungsgemäßen  
10 Verfahrens sind erfindungsgemäße, protonen- bzw. kationenleitende, keramische Membranen, die zumindest eine ionische Flüssigkeit aufweisen, erhältlich.

Bei der ersten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Verbundwerkstoff, der ionenleitende Eigenschaften aufweist, als Ausgangsmaterial verwendet. Die Herstellung  
15 solcher ionenleitenden Verbundwerkstoffe wird unter anderem in WO 99/62620 beschrieben.

Solche ionenleitenden Verbundwerkstoffe können durch Einsatz zumindest einer polymergebundener Brönstedtsäure oder -base bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes erhalten werden. Vorzugsweise kann der ionenleitende Verbundwerkstoff durch Einsatz zumindest  
20 einer Lösung oder Schmelze, das Festladungen tragende Polymerpartikel oder Polyelektrolytlösungen umfaßt, erhalten werden. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Festladungen tragenden Polymere oder die Polyelektrolyte einen Schmelz- oder Erweichungspunkt unterhalb von 500 °C aufweisen. Vorzugsweise werden als Festladungen tragende Polymere oder Polyelektrolyte sulfoniertes Polytetrafluorethylen, sulfoniertes  
25 Polyvinylidenfluorid, aminolysiertes Polytetrafluorethylen, aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, sulfoniertes Polysulfon, aminolysiertes Polysulfon, sulfoniertes Polyetherimid, aminolysiertes Polyetherimid, sulfoniertes Polyether- oder Polyetheretherketon, aminolysiertes Polyether- oder Polyetheretherketon oder ein Gemisch aus diesen verwendet. Der Anteil der Festladungen tragenden Polymeren oder der  
30 Polyelektrolyten in der eingesetzten Lösung oder Schmelze beträgt vorzugsweise von 0,001 Gew.-% und 50,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 % und 25 %. Während der

Herstellung und Bearbeitung des ionenleitenden Verbundwerkstoffes kann das Polymer sich chemisch und physikalisch oder chemisch oder physikalisch verändern.

Der ionenleitende Verbundwerkstoff kann aber auch durch Einsatz eines Sols, welches  
5 zumindest ein ionenleitendes Material oder zumindest ein Material aufweist, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes erhalten werden. Vorzugsweise werden dem Sol Materialien zugesetzt, die zur Bildung von anorganischen ionenleitenden Schichten auf den inneren und/oder äußeren Oberflächen der im Verbundwerkstoff enthaltenen Partikel führen.

Das Sol kann durch Hydrolysieren zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer  
Halbmetallverbindung, zumindest einer Mischmetallverbindung oder einer  
Phosphorverbindung oder eine Kombination dieser Verbindungen mit einer Flüssigkeit, einem  
Gas und/oder einem Feststoff erhalten werden. Als Flüssigkeit, Gas und/oder Feststoff zur  
15 Hydrolyse wird vorzugsweise Wasser, Wasserdampf, Eis, Alkohol, Base oder Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen eingesetzt. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol und/oder in eine Säure oder Base zu geben. Vorzugsweise wird zumindest ein Nitrat, Chlorid, Carbonat, Acetylacetonat, Acetat oder ein Alkoholat eines Metalls, Halbmetalls oder eines Phosphorsäureesters hydrolysiert. Ganz  
20 besonders bevorzugt ist das zu hydrolysierende Nitrat, Chlorid, Acetylacetonat, Acetat oder Alkoholat eine Verbindung der Elemente Ti, Zr, V, Mn, W, Mo, Cr, Al, Si, Sn und/oder Y.

Es kann vorteilhaft sein, wenn eine zu hydrolysierende Verbindung nicht hydrolysierbare  
Gruppen neben hydrolysierbaren Gruppen trägt. Vorzugsweise wird als eine solche zu  
25 hydrolysierende Verbindung eine Organyltrialkoxi- oder Diorganyldialkoxi- oder Triorganylalkoxiverbindung des Elements Silizium verwendet.

Setzt man nun noch Zeolithe,  $\beta$ -Aluminiumoxide,  $\beta$ -Alumosilikate, nanoskalige  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{TiO}_2$ -,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{SiO}_2$ -Partikel, Zirkonium- oder Titanphosphate als Partikel dem Sol zu, so erhält  
30 man einen nahezu gleichmäßigen Verbundwerkstoff, der nahezu gleichmäßige Ionenleitungseigenschaften zeigt.

Dem Sol kann zur Herstellung des Verbundwerkstoffes zumindest eine in Wasser und/oder Alkohol lösliche Säure oder Base zugegeben werden. Vorzugsweise wird eine Säure oder Base der Elemente Na, Mg, K, Ca, V, Y, Ti, Cr, W, Mo, Zr, Mn, Al, Si, P oder S zugegeben werden. In einer weiteren Variante können in dem Sol auch Iso- und Heteropolysäuren gelöst werden.

Das Sol, welches zur erfindungsgemäßen Herstellung der Membran bzw. des ionenleitenden Verbundwerkstoffes eingesetzt wird, kann auch nichtstöchiometrische Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxide beziehungsweise Hydroxide umfassen, die durch Änderung der Oxidationsstufe des entsprechenden Elements erzeugt wurden. Die Änderung der Oxidationsstufe kann durch Reaktion mit organische Verbindungen oder anorganische Verbindungen oder durch elektrochemische Reaktionen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Oxidationsstufe durch Reaktion mit einem Alkohol, Aldehyd, Zucker, Ether, Olefin, Peroxid oder Metallsalz. Verbindungen die auf diese Weise die Oxidationsstufe ändern können z.B. Cr, Mn, V, Ti, Sn, Fe, Mo, W oder Pb sein.

Auf diese Weise lässt sich z.B. ein fast ausschließlich aus anorganischen Stoffen aufgebauter ionenleitender stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff herstellen. Hierbei muss größerer Wert auf die Zusammensetzung des Sols gelegt werden, da ein Gemisch aus verschiedenen hydrolysierbaren Komponenten eingesetzt werden muss. Diese einzelnen Komponenten müssen sorgfältig gemäß ihrer Hydrolysegeschwindigkeit aufeinander abgestimmt werden. Es ist auch möglich, die nicht stöchiometrischen Metalloxidhydrat-Sole durch entsprechende Redoxreaktionen zu erzeugen. Recht gut sind auf diesem Wege die Metalloxidhydrate der Elemente Cr, Mn, V, Ti, Sn, Fe, Mo, W oder Pb zugänglich. Die ionenleitende Verbindung an den inneren und äußeren Oberflächen sind dann verschiedene teilweise hydrolysierte oder nicht hydrolysierte Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Stannate, Plumbate, Chromate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate oder Gemische dieser der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder Gemische dieser Elemente.

In einer weiteren Ausführungsart der Membrane können schon vorhandene stoffdurchlässige ionenleitende oder nicht ionenleitende Verbundwerkstoffe mit ionenleitenden Materialien

oder mit Materialien, die nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweisen, behandelt werden. Solche Verbundwerkstoffe können handelsübliche stoffdurchlässige Werkstoffe oder Verbundwerkstoffe sein oder aber Verbundwerkstoffe, wie sie z.B. in PCT/EP98/05939 beschrieben werden. Es ist aber auch möglich  
5 Verbundwerkstoffe einzusetzen, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten wurden.

Ionenleitende, stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe können durch Behandlung eines Verbundwerkstoffes, der eine Porenweite von 0,001 bis 5  $\mu\text{m}$  und keine ionenleitenden oder  
10 ionenleitende Eigenschaften aufweist, mit zumindest einem ionenleitenden Material oder mit zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, erhalten werden.

Die Behandlung des Verbundwerkstoffes mit zumindest einem ionenleitenden Material oder  
15 zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, kann durch Tränken, Tauchen, Bestreichen, Aufwalzen, Aufrakeln, Besprühen oder andere Beschichtungstechniken erfolgen. Der Verbundwerkstoff wird nach der Behandlung mit zumindest einem ionenleitenden Material oder zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, vorzugsweise  
20 thermisch behandelt. Besonders bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 100 bis 700 °C.

Vorzugsweise wird das ionenleitende Material oder das Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, in Form einer Lösung mit einem  
25 Lösemittelanteil von 1 - 99,8 % auf den Verbundwerkstoff aufgebracht.

Erfindungsgemäß können als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoffes Polyorganylsiloxane, die zumindest einen ionischen Bestandteil aufweisen, eingesetzt werden. Die Polyorganylsiloxane können unter anderem Polyalkyl- und/oder Polyarylsiloxane  
30 und/oder weitere Bestandteile umfassen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn als Material zur Herstellung des ionenleitenden



Verbundwerkstoffs zumindest eine Brönstedtsäure oder -base eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn als Material zur Herstellung des ionenleitenden Verbundwerkstoffs zumindest eine saure und/oder basische Gruppen enthaltende Trialkoxysilanlösung oder -suspension eingesetzt wird. Vorzugsweise ist zumindest eine der sauren oder basischen  
5 Gruppen eine quartäre Ammonium-, Phosphonium-, Alkyl- oder Arylsulfonsäure-, Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppe.

So kann man mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens z.B. einen bereits bestehenden stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff nachträglich durch die Behandlung mit einem Silan oder  
10 Siloxan ionisch ausstatten. Dazu wird eine 1 – 20 %ige Lösung dieses Silans in einer Wasser enthaltenden Lösung angesetzt und der Verbundwerkstoff wird hierin getaucht. Als Lösungsmittel können aromatische und aliphatische Alkohole, aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe und andere gängige Lösemittel oder Gemische verwendet werden. Vorteilhaft ist der Einsatz von Ethanol, Octanol, Toluol, Hexan, Cylohexan und Octan. Nach  
15 abtropfen der anhaftenden Flüssigkeit wird der getränkte Verbundwerkstoff bei ca. 150°C getrocknet und kann entweder direkt oder nach mehrmaliger nachfolgender Beschichtung und Trocknung bei 150°C als ionenleitender stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff genutzt werden. Hierzu eignen sich sowohl kationische als auch anionische Gruppen tragende Silane oder Siloxane.

20

Es kann weiterhin vorteilhaft sein, wenn die Lösung oder Suspension zur Behandlung des Verbundwerkstoffs neben einem Trialkoxysilan auch saure oder basische Verbindungen und Wasser umfaßt. Vorzugsweise umfassen die sauren oder basischen Verbindungen zumindest eine dem Fachmann bekannte Brönstedt- oder Lewissäure oder -base. In einer speziellen  
25 Ausführungsform enthält das Sol Silylsulfon- oder Silylphosphonsäuren, besonders bevorzugt Hydroxysilylsulfonsäuren und ganz besonders bevorzugt Trihydroxysilylpropylsulfonsäure oder deren Salze.

Erfindungsgemäß kann der Verbundwerkstoff aber auch mit Lösungen, Suspensionen oder  
30 Solen behandelt werden die zumindest ein ionenleitendes Material aufweisen. Diese Behandlung kann einmal vorgenommen werden oder mehrfach wiederholt werden. Mit dieser Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man Schichten von einem oder

mehreren gleichen oder verschiedenen teilweise hydrolysierten oder nicht hydrolysierten Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Phosphonaten, Sulfaten, Sulfonaten, Vanadaten, Wolframaten, Molybdaten, Manganaten, Titanaten, Silikaten oder Gemische dieser der Elemente Al, Si, P, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn  
5 oder Gemische dieser Elemente.

Die Sole oder Suspensionen können aber auch eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der nanoskaligen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Pulver, der Zeolithe, der Iso- oder Heteropolysäuren sowie der Zirkonium- oder Titansulfoarylphosphonate enthalten.

10

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Sol, das das ionenleitende Material aufweisen kann, weitere hydrolysierte Metall-, Halbmetall- oder Mischmetallverbindungen. Diese Verbindungen wurden bereits bei den Solen zur Herstellung des Verbundwerkstoffes näher beschrieben.

15

So hergestellte ionenleitende Verbundwerkstoffe bzw. Membranen können flexibel sein. Insbesondere können solche ionenleitenden Verbundwerkstoffe bzw. Membranen bis zu einem kleinsten Radius von 25 mm biegebar ausgeführt sein.

20 Es können aber nicht nur ionenleitende Verbundwerkstoffe, die auf diese Weise hergestellt wurden, in den Membranen nach der Erfindung eingesetzt werden, sondern auch nach anderen Verfahren hergestellte ionenleitende Verbundwerkstoffe.

Des weiteren weisen die erfindungsgemäß einsetzbaren nicht ionenleitenden  
25 Verbundwerkstoffe vorzugsweise eine Porosität von 5 - 50 %, die ionenleitenden Verbundwerkstoffe hingegen eine Porosität von 0,5 - 10 % auf.

Erfindungsgemäß wird ein solcher ionenleitender Verbundwerkstoff mit einer ionischen Flüssigkeit oder einer eine ionische Flüssigkeit aufweisenden Lösung infiltriert.

30

Als ionische Flüssigkeit sind alle Salze geeignet, die bei Raumtemperatur oder bei der Temperatur, bei der die Membran eingesetzt werden soll, flüssig sind.

Vorzugsweise werden als ionische Flüssigkeiten solche Salze verwendet, die eine Schmelztemperatur von unter 100 °C, vorzugsweise unter 50 °C, ganz besonders bevorzugt unter 20 °C und ganz besonders bevorzugt unter 0 °C aufweisen. In einer weiteren Variante wird die flüssige ionische Flüssigkeit mit einem Lösemittel (Alkohole, Ketone, Ester, Wasser) verdünnt bzw. die feste ionische Flüssigkeit in dem Lösemittel gelöst, die Membran mit dieser Lösung infiltriert und die Membran getrocknet, d.h. vom Lösemittel befreit.

Im folgenden wird die Infiltration des Verbundwerkstoffs mit der Infiltration der Membrane gleichgesetzt.

Das Infiltrieren der ionischen Flüssigkeit in den Verbundwerkstoff kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur stattfinden. Vorzugsweise wird die Infiltration bei einer Temperatur durchgeführt, bei welcher die ionische Flüssigkeit als Flüssigkeit vorliegt.

Das Infiltrieren kann durch Aufsprühen, Aufrakeln, Aufwalzen, Bestreichen der ionischen Flüssigkeit oder seiner Lösung in einem üblichen organischen Lösemittel wie zum Beispiel Methanol auf den Verbundwerkstoff oder durch Eintauchen (bevorzugt unter Vakuum) des ionenleitenden Verbundwerkstoffes in eine ionische Flüssigkeit erfolgen. Durch die Kapillarkräfte werden die ionischen Flüssigkeiten in den Verbundwerkstoff infiltriert. Gegebenfalls kann es erforderlich sein nach dem Beschichten überschüssige Flüssigkeit abzuschleudern, abzutupfen oder abzublasen und evtl. zusätzliche benutzte Lösemittel, z.B. durch Trocknen, zu entfernen.

Bei der zweiten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Verbundwerkstoff, der keine ionenleitenden Eigenschaften aufweist, als Ausgangsstoff verwendet. Die Herstellung solcher Verbundwerkstoffe wird unter anderem in WO 99/15262 beschrieben.

Bei diesem Verfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffes wird in und auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, zumindest eine Suspension gebracht, die zumindest eine anorganische Komponente, aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3.

bis 7. Hauptgruppe, aufweist und durch zumindest einmaliges Erwärmen wird die Suspension auf und im Trägermaterial verfestigt.

Die Suspension kann auf und in den Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen  
5 Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen gebracht werden.

Der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger auf und in den zumindest eine Suspension gebracht wird, kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Gläsern, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen, Verbundwerkstoffen  
10 oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien aufweisen. Als stoffdurchlässige Träger können auch solche verwendet werden, die durch Behandlung mit Laserstrahlen oder Ionenstrahlen stoffdurchlässig gemacht wurden. Vorzugsweise werden als Träger Gewebe oder -Vliese aus Fasern der oben angegebenen Materialien, wie z.B. Glasgewebe oder Mineralfasergewebe verwendet.

15 Die verwendete Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Metalloxidsol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole aufweisen kann, kann durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt werden.

20 Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbm Metallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit zumindest einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gas erhalten, wobei es vorteilhaft sein kann, wenn als Flüssigkeit z.B. Wasser, Alkohol oder eine  
25 Säure, als Feststoff Eis oder als Gas Wasserdampf oder zumindest eine Kombination dieser Flüssigkeiten, Feststoffe oder Gase eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolysierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine  
30 Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbm Metallalkoholatverbindung, besonders bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung, ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat oder zumindest eine Halbm Metallalkoholatverbindung ausgewählt aus den

Verbindungen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce oder Y, wie z.B. Titanalkoholate, wie z.B. Titanisopropylat, Siliziumalkoholate, Zirkoniumalkoholate, oder ein Metallnitrat, wie z.B. Zirkoniumnitrat, hydrolisiert.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, die Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, durchzuführen.

- 10 Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 %igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden.

- 15 Es können nicht nur Sole verwendet werden, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, sondern auch handelsübliche Sole, wie z.B. Titannitratsol, Zirkonnitratsol oder Silicasol. Es können aber auch Sole hergestellt und verwendet werden, wie sie dem Stand der Technik entsprechen.

- 20 Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest eine anorganische Komponente, welche eine Korngröße von 0,5 nm bis 10 µm aufweist, in zumindest einem der genannten Sole suspendiert wird. Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder  
25 zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert. Besonders bevorzugt wird zumindest eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den Oxiden der Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, vorzugsweise Oxide ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, wie z.B.  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  
30  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  aufweist, suspendiert. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht

hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

- 5 Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente das 0,1 bis 500-fache der eingesetzten hydrolisierten Verbindung.

Durch die geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des durchbrochenen stoffdurchlässigen Trägers, aber auch durch die Schichtdicke des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sowie  
10 das anteilige Verhältnis Sol-Lösemittel-Metalloxid lässt sich die Rissfreiheit im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff optimieren.

Bei der Verwendung eines Maschengewebes mit einer Maschenweite von z.B. 100 µm  
15 können zur Erhöhung der Rissfreiheit vorzugsweise Suspensionen verwendet werden, die eine suspendierte Verbindung mit einer Korngröße von mindestens 0,7 µm aufweist. Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 1 000 µm, besonders bevorzugt von 20 bis 100 µm, aufweisen. Die Suspension aus Sol und zu suspendierenden Verbindungen weist vorzugsweise ein Verhältnis Sol zu suspendierenden  
20 Verbindungen von 0,1:100 bis 100:0,1, vorzugsweise von 0,1:10 bis 10:0,1 Gewichtsteilen auf.

Die auf oder im oder aber auf und im Träger vorhandene Suspension kann durch Erwärmen dieses Verbundes auf 50 bis 1 000 °C verfestigt werden. In einer besonderen Ausführungs-  
25 variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 10 min. bis 5 Stunden einer Temperatur von 50 bis 100 °C ausgesetzt. In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 1 Sekunde bis 10 Minuten einer Temperatur von 100 bis 800 °C ausgesetzt.

30 Das erfindungsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgen.

Ein solcher nicht ionenleitender Verbundwerkstoff kann anschließend mit einer Lösung oder Suspension, die zumindest ein kationen-/protonenleitendes Material und zumindest eine ionische Flüssigkeit aufweist, infiltriert werden. Dies können die bereits bei der ersten Verfahrensvariante genannten Materialien sein.

5

Als kationen-/protonenleitende Materialien können z.B. Polyorganylsiloxane, die zumindest einen ionischen Bestandteil aufweisen, eingesetzt werden. Die Polyorganylsiloxane können unter anderem Polyalkyl- und/oder Polyarylsiloxane und/oder weitere Bestandteile umfassen.

- 10 Es kann auch vorteilhaft sein, wenn als kationen-/protonenleitende Materialien Brönstedt- oder Lewissäuren oder -basen eingesetzt werden. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn als Material zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen zumindest eine saure und/oder basische Gruppen enthaltende Trialkoxysilanlösung oder -suspension eingesetzt wird. Vorzugsweise ist zumindest eine der sauren oder basischen Gruppen eine quartäre
- 15 Ammonium-, Phosphonium-, Silylsulfon- oder silylphosphonsäure-, Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppe.

- Allgemein können kationen-/protonenleitende Materialien eingesetzt werden, die leicht Protonen oder Kationen abgeben, wie z.B. Carbonsäuren mit niedrigem Dampfdruck, Mineralsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, nanoskalige Pulver, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,
- 20  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zirkonium oder Titanphosphate, -phosphonate, und -sulfoarylphosphonate, Iso- und Heteropolysäuren, Zeolithe,  $\beta$ -Aluminiumoxide. Im Falle der Säure können auch die entsprechenden Salze eingesetzt werden.

- Als kationen-/protonenleitende Materialien können in der Lösung bzw. Suspension auch ein
- 25 oder mehrere gleiche oder verschiedene, teilweise hydrolysierte oder nicht hydrolysierte Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate oder Gemische dieser der Elemente Al, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, Va, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder Gemische dieser Elemente vorhanden sein.

30

Als kationen-/protonenleitende Materialien können in der Lösung bzw. Suspension auch Festladungen tragende Polymerpartikel oder Polyelektrolyte vorhanden sein. Es kann

vorteilhaft sein, wenn die Festladungen tragenden Polymere oder Polyelektrolyte einen Schmelz- oder Erweichungspunkt unterhalb von 500 °C aufweisen. Vorzugsweise werden als Festladungen tragende Polymere oder Polyelektrolyte sulfoniertes Polytetrafluorethylen, sulfoniertes Polyvinylidenfluorid, aminolysiertes Polytetrafluorethylen, aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, sulfoniertes Polysulfon, aminolysiertes Polysulfon, sulfoniertes Polyetherimid, aminolysiertes Polyetherimid, sulfoniertes Polyether- oder Polyetheretherketon, aminolysiertes Polyether- oder Polyetheretherketon oder ein Gemisch aus diesen verwendet. Der Anteil der Festladungen tragenden Polymeren oder der Polyelektrolyten in der eingesetzten Lösung bzw. in der eingesetzten Suspension beträgt vorzugsweise von 0,001 Gew.-% und 50,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 % und 25 %.

Vorzugsweise weisen die eingesetzten Suspensionen oder Lösungen einen Anteil an ionischer Flüssigkeit von 5 bis 90 Vol.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Vol.-% und einen Anteil an protonen-/kationenleitendem Material von 10 bis 95 Vol.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Vol.-% auf.

Mit den Suspensionen oder Lösungen können die nicht ionenleitenden Verbundwerkstoffe wie oben beschrieben infiltriert werden.

Die erfindungsgemäßen, kationen- bzw. protonenleitenden, keramischen Membranen können besonders vorteilhaft in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Einzige Bedingungen für den Einsatz als Elektrolytmembran in einer Brennstoffzelle sind die, dass die erfindungsgemäße Membran eine ionische Flüssigkeit aufweisen muss, die in Gegenwart der ionenleitenden Materialien beständig ist, die bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle beständig und flüssig ist und die hydrolysebeständig ist, da in der Brennstoffzelle beim Betrieb Wasser entsteht.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist deshalb außerdem eine Brennstoffzelle, die zumindest eine kationen- bzw. protonenleitende, keramische Membran aufweist, die eine ionische Flüssigkeit aufweist. Der Einsatz einer erfindungsgemäßen Membran in einer Brennstoffzelle, und besonders bevorzugt in einer Reformat- oder Direktmethanolbrennstoffzelle, bietet sich vor allem vor dem Hintergrund der besseren thermischen Stabilität im



Vergleich zu Polymermembranen an. Heute ist der Arbeitsbereich von Brennstoffzellen auf der Basis protonenleitfähiger Membranen durch den Einsatz von Nafion® als Membran auf eine Temperatur von typischerweise 80–90, maximal 120–130 °C beschränkt. Höhere Temperaturen führen zu einer starken Abnahme der Ionenleitfähigkeit des Nafions. Eine  
5 höhere Betriebstemperatur führt beim genannten Brennstoffzellen-Typ zu einer deutlichen Verbesserung der Standzeiten, da das Problem der Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid zurückgedrängt wird. Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Membran sorgen die in ihr enthaltenen ionischen Flüssigkeiten dafür, dass auch bei Temperaturen von maximal 300 °C, vorzugsweise maximal 200 °C selbst in einer wasserfreien Atmosphäre die  
10 hohe Leitfähigkeit und damit auch die hohe Leistungsdichte erhalten bleibt. Die erfindungsgemäße Membran eignet sich somit insbesondere als Elektrolytmembran in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle.

Neben der Verwendung in einer Brennstoffzelle eignet sich die erfindungsgemäße Membran  
15 auch für die Anwendung in der Elektrodialyse, der Elektrolyse oder in der Katalyse.

Die erfindungsgemäße kationen-/protonenleitende Membran, das Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung wird an Hand der folgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

20

#### **Beispiel 1: Nicht ionenleitender Verbundwerkstoff**

120 g Zirkontetraisopropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %ige Salzsäure wird bis zum Klarwerden der Phase gerührt und 280 g  $\alpha$ -Aluminiumoxid  
25 des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt.

Anschließend wird diese Suspension in dünner Schicht auf ein Glasgewebe (11-Tex-Garn mit 28 Kett- und 32 Schussfäden) aufgebracht und bei 550 °C innerhalb von 5 Sekunden verfestigt.

30

#### **Beispiel 2: Herstellung einer protonenleitenden Membran**

10 ml wasserfreie Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, 30 ml Ethanol sowie 5 ml Wasser werden durch Rühren gemischt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren langsam 40 ml TEOS (Tetraethylorthosilikat) zugetropft. Um eine gewisse Kondensation zu erzielen, wird dieses Sol für 24 h in einem abgeschlossenen Gefäß gerührt. Der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 wird für 15 Minuten in dieses Sol getaucht. Anschließend lässt man das Sol in der getränkten Membran für 60 min an Luft gelieren und trocknen.

Die mit dem Gel gefüllte Membran wird bei einer Temperatur von 200 °C für 60 min getrocknet, so dass das Gel verfestigt und wasserunlöslich gemacht wurde. Auf diese Weise wird eine dichte Membran erhalten, die eine Protonenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und normaler Umgebungsluft von ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  S/cm aufweist.

#### **Beispiel 3: Herstellung einer protonenleitenden Membran**

In 50 ml des Sols aus Beispiels 2 werden zusätzlich 25 g Wolframphosphorsäure gelöst. In diesem Sol wird der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 für 15 min getaucht. Dann wird weiter wie bei Beispiel 2 verfahren.

#### **Beispiel 4: Herstellung einer protonenleitenden Membran**

100 ml Titanisopropylat werden unter kräftigem Rühren in 1200 ml Wasser getropft. Der entstandene Niederschlag wird 1 h gealtert und dann mit 8,5 ml konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt und in der Siedehitze für 24 h peptisiert. In 25 ml dieses Sols werden 50 g Wolframphosphorsäure gelöst und dann der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 für 15 min darin getaucht. Dann wird die Membran getrocknet und durch eine Temperaturbehandlung von 600 °C verfestigt und in die protonenleitfähige Form überführt.

#### **Beispiel 5: Herstellung einer protonenleitenden Membran**

In wenig Wasser gelöstes Natrium-trihydroxysilylmethylphosphonat wird mit Ethanol verdünnt. Zu dieser Lösung gibt man die gleiche Menge TEOS und rührt kurz weiter. In diesem Sol wird der Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 für 15 min getaucht. Dann wird die Membran getrocknet, bei 250 °C verfestigt und so die protonenleitfähige Membran erhalten.

#### **Beispiel 6: Herstellung einer protonenleitenden Membran**

20 g Aluminiumalkoholat und 17 g Vanadiumalkoholat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert

und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wird noch bis zum Auflösen aller Agglomerate gerührt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von ca. 6 wird die Suspension auf einen nach Beispiel 1 hergestellten Verbundwerkstoff aufgerakelt. Nach der thermischen Behandlung bei 600 °C erhält man die ionenleitende Membran.

#### Beispiel 7: Herstellung einer protonenleitenden Membran

10 g Methyltriethoxisilan, 30 g Tetraethylorthosiloxan und 10 g Aluminiumtrichlorid werden mit 50 g Wasser in 100 g Ethanol hydrolysiert. Hierzu werden dann 190 g Zeolith USY (CBV 600 der Fa. Zeolyst) gegeben. Es wird noch solange gerührt, bis sich alle Agglomerate aufgelöst haben und anschließend wird die Suspension auf einen nach Beispiel 1 hergestellten Verbundwerkstoff gestrichen und durch eine Temperaturbehandlung bei 700 °C verfestigt und in die ionenleitende Membran überführt.

#### Beispiel 8: Infiltrieren einer protonenleitenden Membran mit der ionischen Flüssigkeit

Ein ionenleitender Verbundwerkstoff gemäß Beispielen 2 - 7 kann mit  $[\text{EMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$  als ionischer Flüssigkeit besprüht werden. Das Besprühen kann so lange von einer Seite des Verbundwerkstoffes erfolgen, bis die gegenüberliegende Seite des Verbundwerkstoffes durch die durch den Verbundwerkstoff hindurchgetretene ionische Flüssigkeit ebenfalls benetzt ist. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass die in dem porösen ionenleitenden Verbundwerkstoff enthaltene Luft durch die ionisch leitende Flüssigkeit verdrängt worden ist. Man kann diese Membran nach dem Abstreifen überschüssiger ionischer Flüssigkeit an der Luft trocknen lassen. Durch Kapillarkräfte bleibt die ionische Flüssigkeit in der erfindungsgemäßen Membran erhalten. Da ionische Flüssigkeiten keinen messbaren Dampfdruck haben, ist auch nach längerer Lagerung der erfindungsgemäß hergestellten Membrane nicht mit einer Reduzierung der ionischen Flüssigkeit in der Membran zu rechnen.

#### Beispiel 9: Infiltrieren einer protonenleitenden Membran mit der ionischen Flüssigkeit

Anstelle des  $[\text{EMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$  aus Beispiel 8 wird eine ionische Flüssigkeit ausgewählt aus der im Text aufgeführten Tabelle verwendet. Der ionenleitende Verbundwerkstoff aus einem der

Beispiele 2 – 7 wird für 30 min in der ionischen Flüssigkeit getaucht. Nach dem Abtropfen der überschüssigen ionischen Flüssigkeit kann die Membran in eine Brennstoffzelle eingebaut werden.

5 **Beispiel 10: Herstellung einer ionenleitenden Membran**

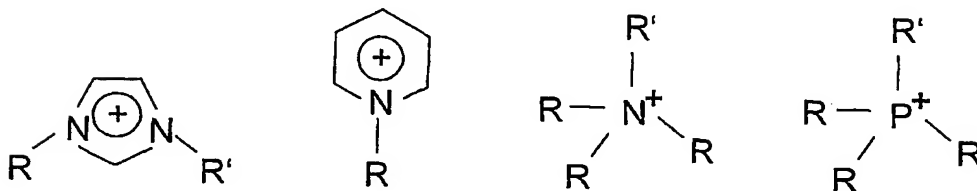
Der nicht ionenleitende Verbundwerkstoff aus Beispiel 1 wird für 30 min in  $[\text{EMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$  getaucht, das insgesamt 50 Gew.-% Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, Tetraethylorthosilikat sowie eine geringe Menge Wasser enthält. Nach dem Gelieren der siliciumhaltigen Verbindungen wird nach einer Wärmebehandlung von bis zu 180 °C die protonenleitende

10 Membran erhalten.

**Patentansprüche:**

1. Kationen-/protonenleitende Membran, die einen Verbundwerkstoff auf Basis zumindest  
eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers aufweist,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran in den Hohlräumen eine ionische Flüssigkeit aufweist.
2. Membran nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass es sich um eine keramische oder glasartige Membran handelt.
3. Membran nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sich auf dem Träger und im Inneren des Trägers des Verbundwerkstoffes zumindest  
15 eine anorganische Komponente befindet, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung  
aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem  
Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist.
4. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass sie bei einer Temperatur von -40 °C bis 350 °C protonen-/kationenleitende  
Eigenschaften aufweist.
5. Membran nach Anspruch 4,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass sie bei einer Temperatur von -10 °C bis 200 °C protonen-/kationenleitende  
Eigenschaften aufweist.
6. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass die ionische Flüssigkeit zumindest ein Salz enthält, welches ein Kation, ausgewählt

aus der Gruppe Imidazolium-Ion, Pyridinium-Ion, Ammonium-Ion oder Phosphonium-Ion gemäß den nachfolgenden Strukturen,



5

wobei R und R' gleiche oder unterschiedliche Alkyl-, Olefin- oder Aryl-Gruppen sein können mit der Maßgabe, dass R und R' unterschiedliche Bedeutungen besitzen und ein Anion aus der Gruppe der  $\text{BF}_4^-$ -Ionen, Alkyl-Borat-Ionen,  $\text{BEt}_3\text{Hex}$ -Ionen mit Et = Ethyl-Gruppe und Hex = Hexyl-Gruppe, Halogeno-Phosphat-Ionen,  $\text{PF}_6^-$ -Ionen, Nitrat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Hydrogensulfat-Ionen, Chloroaluminat-Ionen aufweist.

10

7. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran eine Dicke kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweist.

15

8. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran flexibel ist.

20

9. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran bis auf einen minimalen Radius von 25 mm biegsam ist.

10. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,

25

dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran einen Verbundwerkstoff aufweist, der einen Träger aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Gläsern, Kunststoffen, Naturstoffen, Keramiken und/oder Mineralstoffen aufweist.

11. Membran nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger aus einem Vlies oder Gewebe von Fasern besteht.

5 12. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Verbundwerkstoff zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material,  
das ionenleitende Eigenschaften aufweist, als Beimischung oder an der Oberfläche enthält  
oder vollständig daraus besteht.

10

13. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende  
Eigenschaften aufweist, in den Zwischenkornvolumina bzw. Poren des Verbundwerk-  
stoffes vorhanden ist.

15

14. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das ionenleitende Eigenschaften aufweisende Material Sulfonsäuren, Phosphon-  
säuren, Carbonsäuren oder deren Salze einzeln oder als Gemisch enthält.

20

15. Membran nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Sulfon- oder Phosphonsäuren, Silylsulfonsäuren oder Silylphosphonsäuren sind.

25

16. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als organisches ionenleitendes Material zumindest ein Polymer im Verbundwerkstoff  
vorhanden ist.

30

17. Membran nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet,

dass das Polymer ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen, sulfoniertes Polyvinylidenfluorid, aminolysiertes Polytetrafluorethylen, aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, sulfoniertes Polysulfon, aminolysiertes Polysulfon, sulfoniertes Polyetherimid, aminolysiertes Polyetherimid, sulfoniertes Polyether- oder Polyetheretherketon, aminolysiertes Polyether- oder Polyetheretherketon oder ein Gemisch aus diesen ist.

18. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass die anorganischen ionenleitenden Materialien zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Sauerstoffsäuren, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Hydroxysilylsäuren, Sulfoarylphosphonate, Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate, Zeolithe und Aluminate und deren Salze oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Elemente Al, Si, P, Sn, Sb, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, V, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu oder Zn oder eines Gemisches dieser Elemente enthalten.

19. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,

dadurch gekennzeichnet,

dass die anorganischen ionenleitenden Materialien zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der Zirkonium-, Cer- oder Titanphosphate, -phosphonate oder -sulfoarylphosphonate und deren Salze oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten.

20. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19,

dadurch gekennzeichnet,

dass die ionische Flüssigkeit eine Brönstedsäure oder deren Salz ist oder als Protonen-/Kationenquelle eine Brönstedsäure oder deren Salz enthält.

21. Membran nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Kationen-/Protonenquelle in der ionischen Flüssigkeit gelöst oder suspendiert ist und zumindest eine Verbindung aus der Gruppe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{TiO}_2$ , der Zirkonium- oder Titanphosphate, -phosphonate oder -sulfoarylphosphonate, der



Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate, Zeolithe und Aluminate und deren Säuren, der Carbonsäuren, der Mineralsäuren, der Sulfonsäuren, der Hydroxysilylsäuren, der Phosphonsäuren, der Isopolysäuren, der Heteropolysäuren, der Polyorganysiloxane oder der Trialkoxysilane  
5 oder deren Salze enthält.

22. Verfahren zur Herstellung einer protonen-/kationenleitenden Membran, die einen Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass eine Membran mit einer ionischen Flüssigkeit infiltriert wird.

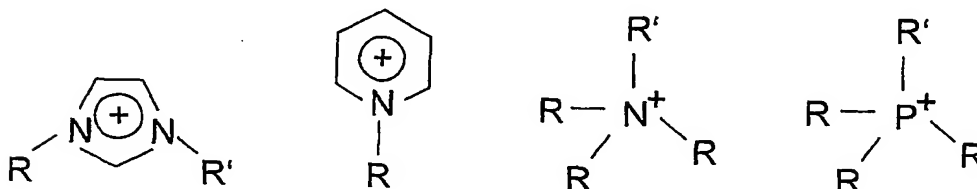
23. Verfahren nach Anspruch 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass es sich um eine keramische oder glasartige Membran handelt.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sich auf dem Träger und im Inneren des Trägers des Verbundwerkstoffes zumindest  
20 eine anorganische Komponente befindet, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass sie bei einer Temperatur von -40 °C bis 350 °C protonen-/kationenleitende Eigenschaften aufweist.

26. Verfahren nach Anspruch 25,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass sie bei einer Temperatur von -10 °C bis 200 °C protonen-/kationenleitende Eigenschaften aufweist.

27. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die ionische Flüssigkeit zumindest ein Salz enthält, welches ein Kation, ausgewählt  
aus der Gruppe Imidazolium-Ion, Pyridinium-Ion, Ammonium-Ion oder Phosphonium-  
Ion gemäß den nachfolgenden Strukturen,



- wobei R und R' gleiche oder unterschiedliche Alkyl-, Olefin- oder Aryl-Gruppen sein  
können mit der Maßgabe, dass R und R' unterschiedliche Bedeutungen besitzen  
und ein Anion aus der Gruppe der  $\text{BF}_4^-$ -Ionen, Alkyl-Borat-Ionen,  $\text{BEt}_3\text{Hex}$ -Ionen mit Et  
= Ethyl-Gruppe und Hex = Hexyl-Gruppe, Halogeno-Phosphat-Ionen,  $\text{PF}_6^-$ -Ionen, Nitrat-  
Ionen, Sulfonat-Ionen, Hydrogensulfat-Ionen, Chloroaluminat-Ionen aufweist.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 27,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran eine Dicke kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweist.
29. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 28,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran flexibel ist.
30. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 29,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran bis auf einen minimalen Radius von 25 mm biegsam ist.
31. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 30,  
dadurch gekennzeichnet,

dass die Membran einen Verbundwerkstoff aufweist, der einen Träger aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Gläsern, Kunststoffen, Naturstoffen, Keramiken und/oder Mineralstoffen aufweist.

- 5 32. Verfahren nach Anspruch 31,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger aus einem Vlies oder Gewebe von Fasern besteht.

- 10 33. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 32,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Verbundwerkstoff zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material,  
das ionenleitende Eigenschaften aufweist, als Beimischung oder an der Oberfläche enthält  
oder vollständig daraus besteht.

- 15 34. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 33,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest ein anorganisches und/oder organisches Material, welches ionenleitende  
Eigenschaften aufweist, in den Zwischenkornvolumina bzw. Poren des  
Verbundwerkstoffes vorhanden ist.

- 20 35. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 34,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das ionenleitende Eigenschaften aufweisende Material Sulfonsäuren, Phosphon-  
säuren, Carbonsäuren oder deren Salze einzeln oder als Gemisch enthält.

- 25 36. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 35,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Sulfon- oder Phosphonsäuren Silylsulfonsäuren oder Silylphosphonsäuren sind.

- 30 37. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 36,  
dadurch gekennzeichnet,

dass als organisches ionenleitendes Material zumindest ein Polymer im Verbundwerkstoff vorhanden ist.

38. Verfahren nach Anspruch 37,

5 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polymer ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen, sulfoniertes Polyvinylidenfluorid, aminolysiertes Polytetrafluorethylen, aminolysiertes Polyvinylidenfluorid, sulfoniertes Polysulfon, aminolysiertes Polysulfon, sulfoniertes Polyetherimid, aminolysiertes Polyetherimid, sulfoniertes Polyether- oder Polyetheretherketon, aminolysiertes  
10 Polyether- oder Polyetheretherketon oder ein Gemisch aus diesen ist.

39. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 38,

dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganischen ionenleitenden Materialien zumindest eine Verbindung aus der  
15 Gruppe der Oxide, Sauerstoffsäuren, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Hydroxysilylsäuren, Sulfoarylphosphonate, Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate, Zeolithe und Aluminate und deren Salze oder Gemische dieser Verbindungen zumindest eines der Elemente Al, Si, P, Sn, Sb, K, Na, Ti, Fe, Zr, Y, V, W, Mo, Ca, Mg, Li, Cr, Mn,  
20 Co, Ni, Cu oder Zn oder ein Gemisch dieser Elemente enthalten.

40. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 39,

dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganischen ionenleitenden Materialien zumindest eine Verbindung aus der  
25 Gruppe der Zirkonium-, Cer- oder Titanphosphate, -phosphonate oder sulfoarylphosphonate und deren Salze oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten.

41. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 40,

dadurch gekennzeichnet,  
30 dass die ionische Flüssigkeit eine Brönstedsäure oder deren Salz ist oder als Protonen-/Kationenquelle eine Brönstedsäure oder deren Salz enthält.

42. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 22 bis 41,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kationen-/Protonenquelle in der ionischen Flüssigkeit gelöst oder suspendiert ist  
und zumindest eine Verbindung aus der Gruppe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{TiO}_2$ , der  
5 Zirkonium- oder Titanphosphate, -phosphonate oder -sulfoarylphosphonate, der  
Vanadate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate,  
Silikate, Alumosilikate, Zeolithe oder Aluminate und deren Säuren, der Carbonsäuren,  
der Mineralsäuren, der Sulfonsäuren, der Hydroxysilylsäuren, der Phosphonsäuren, der  
Isopolysäuren, der Heteropolysäuren, der Polyorganylsiloxane oder der Trialkoxysilane  
10 oder deren Salze enthält
43. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 als  
Elektrolytmembran in einer Brennstoffzelle.
44. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 als  
15 Katalysator für sauer oder basisch katalysierte Reaktionen.
45. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 als  
Membran in der Elektrodialyse, der Membranelektrolyse oder der Elektrolyse.
- 20 46. Brennstoffzelle die zumindest eine Elektrolytmembran aufweist,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Brennstoffzelle als Elektrolytmembran eine kationen-/protonenleitende  
keramische Membran, die zumindest eine ionische Flüssigkeit aufweist, gemäß  
zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21 aufweist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte      il Application No

PCT/EP 01/12499

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7    B01D71/02    B01D53/32    B01D71/04    B01D69/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7    B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 62620 A (CREAVIS) 9 December 1999 (1999-12-09) cited in the application page 3, line 5 - line 13 page 4, line 1 - line 24 page 5, line 12 - line 2 page 6, line 20 - page 7, line 15 page 7, line 24 - page 8, line 12 claims 1-59, 61	1-46
A	US 4 708 981 A (UOP INC.) 24 November 1987 (1987-11-24) column 3, line 25 - column 4, line 8; example 1	1-46
A	EP 0 838 258 A (V.I.T.O.) 29 April 1998 (1998-04-29) page 3, line 50 - page 4, line 5	1-46

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2002

Date of mailing of the international search report

21/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethé, H

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12499

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9962620	A	09-12-1999	DE 19824666 A1	09-12-1999
			WO 9962620 A1	09-12-1999
			WO 9962624 A1	09-12-1999
			WO 9915260 A1	01-04-1999
			WO 9915272 A1	01-04-1999
			WO 9915262 A1	01-04-1999
			WO 9915257 A1	01-04-1999
			EP 0951355 A1	27-10-1999
			EP 0959981 A1	01-12-1999
			EP 0939669 A1	08-09-1999
			EP 0946270 A1	06-10-1999
			EP 1017476 A1	12-07-2000
			EP 1007193 A1	14-06-2000
			NO 992432 A	12-07-1999
			NO 992433 A	12-07-1999
			NO 992434 A	12-07-1999
			NO 992435 A	12-07-1999
			NO 20000437 A	03-04-2000
			NO 20000438 A	03-04-2000
			PL 338474 A1	06-11-2000
			PL 338562 A1	06-11-2000
			US 6309545 B1	30-10-2001
			US 6299778 B1	09-10-2001
			US 6340379 B1	22-01-2002
			US 6299668 B1	09-10-2001
			US 2002023874 A1	28-02-2002
			US 2002023419 A1	28-02-2002
US 4708981	A	24-11-1987	NONE	
EP 838258	A	29-04-1998	DE 69705185 D1	19-07-2001
			DE 69705185 T2	14-03-2002
			DK 838258 T3	17-09-2001
			EP 0838258 A1	29-04-1998
			ES 2160316 T3	01-11-2001
			PT 838258 T	28-12-2001
			US 5932361 A	03-08-1999
			ZA 9711301 A	04-03-1998

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12499

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D71/02 B01D53/32 B01D71/04 B01D69/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 62620 A (CREAVIS) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 5 - Zeile 13 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 12 - Zeile 2 Seite 6, Zeile 20 - Seite 7, Zeile 15 Seite 7, Zeile 24 - Seite 8, Zeile 12 Ansprüche 1-59,61	1-46
A	US 4 708 981 A (UOP INC.) 24. November 1987 (1987-11-24) Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 4, Zeile 8; Beispiel 1	1-46
A	EP 0 838 258 A (V.I.T.O.) 29. April 1998 (1998-04-29) Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 5	1-46

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter es Aktenzeichen

PCT/EP 01/12499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9962620	A	09-12-1999	DE	19824666 A1	09-12-1999
			WO	9962620 A1	09-12-1999
			WO	9962624 A1	09-12-1999
			WO	9915260 A1	01-04-1999
			WO	9915272 A1	01-04-1999
			WO	9915262 A1	01-04-1999
			WO	9915257 A1	01-04-1999
			EP	0951355 A1	27-10-1999
			EP	0959981 A1	01-12-1999
			EP	0939669 A1	08-09-1999
			EP	0946270 A1	06-10-1999
			EP	1017476 A1	12-07-2000
			EP	1007193 A1	14-06-2000
			NO	992432 A	12-07-1999
			NO	992433 A	12-07-1999
			NO	992434 A	12-07-1999
			NO	992435 A	12-07-1999
			NO	20000437 A	03-04-2000
			NO	20000438 A	03-04-2000
			PL	338474 A1	06-11-2000
			PL	338562 A1	06-11-2000
			US	6309545 B1	30-10-2001
			US	6299778 B1	09-10-2001
			US	6340379 B1	22-01-2002
			US	6299668 B1	09-10-2001
			US	2002023874 A1	28-02-2002
			US	2002023419 A1	28-02-2002
US 4708981	A	24-11-1987	KEINE		
EP 838258	A	29-04-1998	DE	69705185 D1	19-07-2001
			DE	69705185 T2	14-03-2002
			DK	838258 T3	17-09-2001
			EP	0838258 A1	29-04-1998
			ES	2160316 T3	01-11-2001
			PT	838258 T	28-12-2001
			US	5932361 A	03-08-1999
			ZA	9711301 A	04-03-1998

BEST AVAILABLE COPY